

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 42 43 704 A 1

21 Aktenzeichen: P 42 43 704.0  
22 Anmeldetag: 23. 12. 92  
43 Offenlegungstag: 30. 6. 94

51 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
C 11 D 1/83  
C 11 D 11/00  
C 11 D 17/00  
// (C 11 D 1/83,  
1:02) C 11 D 1:66,3:12,  
3:06,3:20,3:26,3:37,  
3:04,3:08,3:10,3:386,  
3:42,3:36, D 06 L 1/12

DE 42 43 704 A 1

71 Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

72 Erfinder:  
Kruse, Hans-Friedrich, 4052 Korschenbroich, DE;  
Hammelstein, Stefan, 4000 Düsseldorf, DE; Gerst,  
Dirk, 4000 Düsseldorf, DE

54 Granulare Wasch- und/oder Reinigungsmittel

57 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von granularen Wasch- und/oder Reinigungsmitteln mit einem Schüttgewicht im Bereich von 600 bis 1100 g/l. Weiterer Gegenstand der Erfindung sind die granularen Wasch- und/oder Reinigungsmittel, die dadurch erhältlich sind, daß man in einem ersten Schritt ein bleichmittelfreies und im wesentlichen niotensidfreies Grundgranulat durch Granulierung und/oder Sprühtrocknung herstellt, in einer ersten Aufbereitungsstufe das Grundgranulat mit Bleichmittel und Niotensiden unter Energieeintrag vermischt und anschließend in einer zweiten Aufbereitungsstufe Bleichaktivatoren sowie gegebenenfalls weitere Inhaltsstoffe zumischt. Mit Hilfe der zeitlich versetzten Zugabe der Bleichmittel und den Niotensiden ist eine deutliche Erhöhung der Schüttgewichte von Wasch- und/oder Reinigungsmitteln erreichbar, wenn die Zugabe unter Energieeintrag erfolgt.

DE 42 43 704 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von granularen Wasch- und/oder Reinigungsmitteln mit einem Schüttgewicht von 600 bis 1100 g/l, wobei durch geeignet gewählte Verfahrensbedingungen rieselfähige, staubfreie und nicht-fettende Granulate erhalten werden.

Im Stand der Technik sind eine Reihe von Verfahren zur diskontinuierlichen oder kontinuierlichen Herstellung von verdichteten Granulaten bekannt. Dabei werden schnellaufende, hochtourige Mischer/Granulatoren eingesetzt, oder es werden Mischer/Granulatoren hintereinandergeschaltet. So werden Granulierungen in einem schnellaufenden, hochtourigen Mischer/Granulator beispielsweise in der EP-A-0 351 937 und der EP-A-0 339 996 offenbart.

Verfahren, in denen ein schnellaufender, hochtouriger und ein langsamlaufender, niedrigtouriger Mischer/Granulator hintereinandergeschaltet werden, sind in der EP-A-0 420 317 und der EP-A-0 390 251 offenbart. Den Verfahren ist jedoch gemeinsam, daß die danach erhaltenen Granulate zwar ein hohes Schüttgewicht aufweisen, jedoch zum Verbacken, Verkleben und Verfetten neigen, wenn die Verfahren nicht nahezu wasserfrei und/oder im wesentlichen frei von Niotensiden und/oder in einem bestimmten Temperaturbereich durchgeführt werden. Außerdem kann das Schüttgewicht nur im geringen Maße gezielt eingestellt werden.

Demgegenüber besteht die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, die Schüttgewicht-Einstellung der Wasch- und/oder Reinigungsmittel, d. h. insbesondere die gewünschte Schüttgewicht-Erhöhung, in einer nachfolgenden Aufbereitungsstufe durchzuführen, die im Anschluß an eine Granulierung oder Sprühtrocknung durchgeführt wird.

Die vorgenannte Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von granularen Wasch- und/oder Reinigungsmitteln mit einem Schüttgewicht im Bereich von 600 bis 1100 g/l, wobei man

- a) in einem ersten Schritt ein bleichmittelfreies und im wesentlichen niotensidfreies Grundgranulat durch Granulierung und/oder Sprühtrocknung herstellt,
- b) in einer ersten Aufbereitungsstufe das Grundgranulat mit Bleichmittel und Niotensiden unter Energieeintrag in einem Mischer/Granulator vermischt und
- c) anschließend in einer zweiten Aufbereitungsstufe Bleichaktivatoren sowie gegebenenfalls weitere Inhaltsstoffe zumischt.

Dementsprechend erfolgt die endgültige und gezielte Einstellung des Schüttgewichts der granularen Wasch- und/oder Reinigungsmittel zwischen 600 und 1100 g/l nunmehr in der ersten Aufbereitungsstufe (b) durch den Energieeintrag während des Vermischens des Grundgranulats mit Bleichmittel und Niotensiden und nicht während der Granulierung im ersten Verfahrensschritt (a).

Die Herstellung der bleichmittelfreien und im wesentlichen niotensidfreien Grundgranulate kann nach den im Stand der Technik bekannten Verfahren erfolgen. So können die Granulate, die in der Aufbereitungsstufe (b) weiterverdichtet werden sollen, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder durch eine Granulierung erhalten werden, wie an sich im Stand der Technik bekannt ist.

Wenn im Sinne der vorliegenden Erfindung nachfolgend die Herstellung von im wesentlichen niotensidfreien Grundgranulaten beschrieben wird, so ist darunter zu verstehen, daß das Grundgranulat praktisch keine wesentlichen Mengen an Niotensiden enthalten soll. Geringe Mengen an Niotensiden, die beispielsweise als Stabilisatoren für Zeolith verwendet werden, können jedoch bereits in den Grundgranulaten vorhanden sein. Der Gehalt der Grundgranulate an Niotensiden, insbesondere an ethoxylierten Fettalkoholen, beträgt dabei im allgemeinen nicht mehr als 3 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 2 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Grundgranulat. Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist es jedoch erforderlich, daß die wesentliche Menge der Niotenside erst in der ersten Aufbereitungsstufe (b) in das Grundgranulat eingearbeitet wird.

Bevorzugt eingesetzte niedertourige Mischer/Granulatoren zur Herstellung der Grundgranulate sind die im Handel erhältlichen Pflugscharmischer oder Intensivmischer. Die Granulierung wird meist in einer Zeit von 0,5 bis 10 min durchgeführt, wobei mittlere Verweilzeiten zwischen 1 und 6 min betragen. Das so erhaltene Feuchtgranulat kann beispielsweise in einer Wirbelschicht getrocknet werden. Nach Absiebung der Grobanteile mit einer Korngröße von mehr als 1,6 mm, die in vermahlenem Zustand dem Sieb wieder zugeführt werden können, kann so aus einem üblichen, jedoch bleichmittelfreien und im wesentlichen niotensidfreien Turmpulvergemisch aus Aniontensiden, Buildern, polymeren Carboxylaten, Wasserglas und Wasser ein Grundgranulat mit einer Dichte von 600 bis 900 g/l erhalten werden.

Bei einer kurzzeitigen schonenden Vermischung des Grundgranulats mit Bleichmittel und Niotensiden in einem niedertourigen Mischer/Granulator, beispielsweise einem Pflugschaumischer, wurde ein schlecht fließendes, fettiges Produkt mit einem Schüttgewicht von 600 bis 650 g in der ersten Aufbereitungsstufe erhalten. Wird jedoch die Mischungszeit in dem selben Mischer/Granulator unter zusätzlichem Einsatz von Messerköpfen deutlich verlängert, so wird durch den erfolgten Energieeintrag eine deutliche Schüttgewicht-Erhöhung auf beispielsweise 850 g/l erhalten. Eine entsprechende Erhöhung des Schüttgewichtes kann ebenfalls in einem hochtourigen Mischer durch einen vergleichbaren Energieeintrag erfolgen. Überraschenderweise konnte bei beiden Varianten ein trockenes, gut rieselfähiges Produkt mit breitem Kornspektrum erhalten werden. Als Mischer/Granulatoren können hier bevorzugt die obengenannten niedertourigen Mischer/Granulatoren eingesetzt werden.

In der zweiten Aufbereitungsstufe werden dem bleichmittel- und niotensidhaltigen Granulat dann Bleichaktivatoren sowie gegebenenfalls weitere Inhaltsstoffe, insbesondere Duftstoffe und Enzyme zugegeben. Dies kann bei flüssigen Komponenten in besonders schonender Weise durch Aufdüsen erfolgen. Insbesondere die Duft-

stoffzugabe an dieser Stelle bewirkt eine zusätzliche Produktentstaubung.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von granularen Wasch- und/oder Reinigungsmitteln, insbesondere die zeitlich versetzte Zugabe der Bleichmittel und Niotenside in einer ersten Aufbereitungsstufe nach einer Vorgranulierung oder Sprühtrocknung, ermöglicht es, jedes gewünschte Schüttgewicht zwischen 600 und 1100 g/l zu einem außerordentlich späten Verfahrenszeitpunkt gezielt einzustellen.

Die genaue Einstellung des Schüttgewichts ist insbesondere durch den Energieeintrag beispielsweise in die zu granulierende Mischung möglich, wobei ein hoher Energieeintrag über lange Verweilzeiten und über die Anzahl und Drehzahl der einzusetzenden Messerköpfe erzielt werden kann. Ein hoher Energieeintrag kann auch über schnellaufende Mischwerkzeuge in einem hochtourigen Mischer/Granulator bei kürzeren Verweilzeiten erfolgen. Durch hohe Energieeinträge werden entsprechend schwerere Granulate erhalten. Darüber hinaus läßt sich das Schüttgewicht zumindest geringfügig auch durch die Wahl der Temperaturen während der Granulierung einstellen. So ist bekannt, das Schüttgewicht im Bereich von 30 bis 80 g/l, insbesondere bis 60 g/l durch Veränderung der Temperatur des Grundgranulats beim Eintritt in die Aufbereitungsstufe zu variieren.

Mit Hilfe der vorliegenden Erfindung ist es somit möglich, Granulate, die beispielsweise ein niedriges Schüttgewicht von 300 bis 900 g/l insbesondere 600 bis 850 g/l oder ein höheres Schüttgewicht, beispielsweise bis 1000 g/l, aufweisen, zu verdichten. Dementsprechend ist es auch möglich, durch zeitlich versetzte Zugabe von Bleichmittel und der wesentlichen Menge an Niotensiden zu den entsprechenden Grundgranulaten in der Aufbereitungsstufe das gewünschte Schüttgewicht einzustellen.

Geht man bereits von Grundgranulaten mit hohem Schüttgewicht aus, so führt die Zugabe von Bleichmittel und Niotensid an sich zunächst zu einer ungewünschten Schüttgewicht-Erniedrigung, einem schlecht fließfähigen, fettigen Produkt, das jedoch bei Vermischung unter Energieeintrag wieder eine deutliche Schüttgewicht-Erhöhung erfährt.

Als feste Bestandteile der erfindungsgemäß erhaltenen Wasch- und/oder Reinigungsmittel können im Prinzip alle bekannten festen Inhaltsstoffe von Wasch- und/oder Reinigungsmitteln an sich eingesetzt werden. Bevorzugte feste Bestandteile sind dabei Aniontenside, anorganische und/oder organische Buildersubstanzen, alkalische und neutrale Salze, Bleichmittel und Vergrauungsinhibitoren.

Als Aniontenside eignen sich die bekannten Sulfonate, Sulfate und Seifen. Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt.

Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise C<sub>9</sub>–C<sub>13</sub>-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C<sub>12</sub>–C<sub>18</sub>-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C<sub>12</sub>–C<sub>18</sub>-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden.

Geeignet sind auch die Ester von  $\alpha$ -Sulfosäuren (Estersulfonate), z. B. die  $\alpha$ -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

Geeignete Tenside vom Sulfat-Typ sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs, insbesondere aus Fettalkoholen, z. B. aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Oleylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol, oder den C<sub>10</sub>–C<sub>20</sub>-Oxoalkoholen, und diejenigen sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge. Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C<sub>9</sub>–C<sub>11</sub>-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid, sind geeignet. Eine bevorzugte Verwendung finden dabei Gemische, in denen der Anteil der Alkylreste zu 50 bis 70 Gew.-% auf C<sub>12</sub>, zu 18 bis 30 Gew.-% auf C<sub>14</sub>, zu 5 bis 15 Gew.-% auf C<sub>16</sub>, unter 3 Gew.-% auf C<sub>10</sub> und unter 10 Gew.-% auf C<sub>18</sub> verteilt sind.

Bevorzugte Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C<sub>8</sub>- bis C<sub>18</sub>-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen. Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengerter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt.

Bevorzugte Aniontensid-Mischungen enthalten Kombinationen aus Fettalkylsulfaten (FAS), Alkylbenzolsulfonaten (ABS), Methylestersulfonaten (MES) und/oder Sulfosuccinaten. Insbesondere sind hierbei Mischungen bevorzugt, die als anionische Tenside FAS und ABS, FAS und Sulfosuccinate, ABS und Sulfosuccinate in jedem beliebigen Verhältnis enthalten.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen, vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 8 Gew.-%, in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z. B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische. Insbesondere sind solche Seifengemische bevorzugt, die zu 50 bis 100 Gew.-% aus gesättigten C<sub>12</sub>–C<sub>18</sub>-Fettsäureseifen und zu 0 bis 50 Gew.-% aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind.

Die anionischen Tenside können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Die Aniontenside werden vorzugsweise in Mengen von 3 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Bestandteile, eingesetzt. Ihr Gehalt kann jedoch auch über 20 Gew.-% hinausgehen.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liefernde persaurer

Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure oder Diperdodecandisäure. Der Gehalt der Mittel an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat eingesetzt wird.

Außer den genannten festen Inhaltsstoffen können die erfindungsgemäß erhältlichen Wasch- und/oder Reinigungsmittel bekannte, in Wasch- und/oder Reinigungsmitteln üblicherweise eingesetzte meist flüssige Zusatzstoffe, enthalten.

Zu den flüssigen Bestandteilen von erfindungsgemäß erhältlichen Wasch- und/oder Reinigungsmitteln zählen insbesondere Niotenside, die bei der Verfahrenstemperatur in flüssiger, d. h. pumpbarer und fließfähiger Form vorliegen.

Als Niotenside dienen vorzugsweise Anlagerungsprodukte von 1 bis 12 Mol Ethylenoxid an primäre  $C_{12}$ – $C_{18}$ -Fettalkohole und deren Gemische wie Kokos-, Talgfett- oder Oleylalkohol, oder an in 2-Stellung methylverzweigte primäre Alkohole (Oxoalkohole). Insbesondere werden  $C_{12}$ – $C_{14}$ -Alkohole mit 3 EO oder 4 EO,  $C_9$ – $C_{11}$ -Alkohol mit 7 EO,  $C_{13}$ – $C_{15}$ -Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO,  $C_{12}$ – $C_{18}$ -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus  $C_{12}$ – $C_{14}$ -Alkohol mit 3 EO und  $C_{12}$ – $C_{18}$ -Alkohol mit 5 EO eingesetzt.

Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Insbesondere sind Alkoholethoxylate bevorzugt, die durchschnittlich 2 bis 8 Ethylenoxidgruppen aufweisen.

Als weitere Niotenside enthalten die Mittel vorzugsweise auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel  $RO(G)_x$ , in der R einen primären geradkettigen oder in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glukoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

Der Gehalt an Niotensiden in den fertigen Granulaten beträgt beispielsweise 2 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 3,5 bis 15 Gew.-%. In einer bevorzugten Ausführungsform werden dabei die flüssigen, nichtionischen Tenside in Mischung mit niederen Polyalkylenglykolen, die sich von geradkettigen oder verzweigten Glykolen mit 2 bis 6 C-Atomen ableiten, eingesetzt. Bevorzugte niedere Polyalkylenglykole sind Polyethylenglykole oder Polypropylenglykole, die eine relative Molekülmasse zwischen 200 und 12000, insbesondere zwischen 200 und 4000, beispielsweise 2000, aufweisen. Das Gewichtsverhältnis flüssiges Niotensid zu niederem Polyalkylenglykol in diesen Mischungen beträgt dabei vorzugsweise 10 : 1 bis 1 : 1.

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, werden Bleichaktivatoren in die Präparate eingearbeitet. Beispiele hierfür sind mit  $H_2O_2$  organische Persäuren bildende N-Acyl- bzw. O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N,N'-tetraacylierte Diamine, ferner Carbonsäureanhydride und Ester von Polyolen wie Glucosepentaacetat. Der Gehalt der bleichmittelhaltigen fertigen Mittel an Bleichaktivatoren liegt in dem üblichen Bereich, vorzugsweise zwischen 1 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 2 und 8 Gew.-%. Besonders bevorzugte Bleichaktivatoren sind N,N,N',N'-Tetraacetylthylendiamin und 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin.

Als weitere Inhaltsstoffe, die insbesondere in dem Verfahrensschritt (a) eingesetzt werden, kommen vor allem Buildersubstanzen, wie die bekannten Zeolithe sowie Phosphate, insbesondere Tripolyphosphate und Schichtsilikate einschließlich kristalline Schichtsilikate, in Betracht. Ihr Gehalt in den erfindungsgemäß erhältlichen Wasch- und/oder Reinigungsmitteln beträgt vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-%, insbesondere 20 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe der eingesetzten Bestandteile und berechnet als wasserfreie Aktivsubstanz.

Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith NaA in Waschmittelqualität. Er kann als sprühtrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, daß der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann dieser geringe Zusätze insbesondere Stabilisatoren, beispielsweise nichtionische Tenside, enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten  $C_{12}$ – $C_{18}$ -Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure und Mischungen aus diesen.

Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150 000 (auf Säure bezogen). Geeignete copolymere Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5000 bis 200 000, vorzugsweise 10 000 bis 120 000 und insbesondere 50 000 bis 100 000.

Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden, wobei 20 bis 55 Gew.-%ige wäßrige Lösungen bevorzugt sind. Der Gehalt der Mittel an polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 8 Gew.-%.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, beispielsweise wie in der

EP-A 280 223 beschrieben erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polycarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Weitere geeignete Inhaltsstoffe der Mittel sind wasserlösliche anorganische Salze wie Bicarbonate, Carbonate, Silikate oder Mischungen aus diesen; insbesondere werden Alkalicarbonat und Alkalisilikat, vor allem Natriumsilikat mit einem Stoffmengen-Verhältnis  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1 : 1 bis 1 : 4,5, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 3,5, eingesetzt. Der Gehalt der Mittel an Natriumcarbonat beträgt dabei vorzugsweise bis zu 20 Gew.-%, vorteilhafterweise zwischen 1 und 15 Gew.-%. Der Gehalt der Mittel an Natriumsilikat beträgt im allgemeinen bis zu 10 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 2 und 8 Gew.-%.

Falls Sulfate eingesetzt werden, so geschieht dies vorzugsweise in Mengen zwischen 15 und 40 Gew.-%, bezogen auf das fertige Granulat. Es sind jedoch insbesondere Verfahren bevorzugt, in denen kein Sulfat zusätzlich zu dem Sulfat, das in den Rohstoffen enthalten ist, eingesetzt wird.

Weiterhin gehören zu den flüssigen Bestandteilen der erfindungsgemäß erhältlichen Wasch- und/oder Reinigungsmittel die Lösungen von bereits genannten (co-)polymeren Polycarboxylaten. Diese werden bereits während der Granulierung im Schritt (a) zudosiert, um schwere Granulate zu erhalten.

Pumpfähige, wäßrige Suspensionen von Zeolithen, welche auch vorzugsweise Stabilisatoren für die Suspensionen enthalten, lassen sich ebenfalls während der Granulierung im Schritt (a) einsetzen. Bevorzugt ist auch der Einsatz konzentrierter wäßriger Aniontensid-Lösungen oder Aniontensid-Pasten. Diese werden vorzugsweise durch Neutralisation der Aniontenside in ihrer Säureform mit hochkonzentrierten wäßrigen Laugen, beispielsweise einer 45 bis 55 Gew.-%igen Natronlauge, in einer handelsüblichen Rotor-Stator-Maschine, beispielsweise einem Suprator®, oder einem Rührkessel hergestellt.

Neben den obengenannten Bestandteilen können die Granulate gemäß der vorliegenden Erfindung gegebenenfalls auch Enzyme oder optische Aufheller in geringen Mengen enthalten.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Ihr Anteil in den erfindungsgemäß erhältlichen Wasch- und/oder Reinigungsmitteln kann etwa 0,2 bis etwa 2 Gew.-% betragen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen.

Als Stabilisatoren insbesondere für Perverbindungen und Enzyme kommen die Salze von Polyphosphonsäuren, insbesondere 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) in Betracht.

Weiterhin können die erfindungsgemäß erhältlichen Wasch- und/oder Reinigungsmittel weitere Enzymstabilisatoren enthalten. Beispielsweise können 0,5 bis 1 Gew.-% Natriumformiat eingesetzt werden. Möglich ist auch der Einsatz von Proteasen, die mit löslichen Calciumsalzen und einem Calciumgehalt von vorzugsweise etwa 1,2 Gew.-%, bezogen auf das Enzym, stabilisiert sind. Besonders vorteilhaft ist jedoch der Einsatz von Borverbindungen, beispielsweise von Borsäure, Boroxid, Borax und anderen Alkalimetallboraten wie den Salzen der Orthoborsäure ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), der Metaborsäure ( $\text{HBO}_2$ ) und der Pyroborsäure (Tetraborsäure  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ).

Das Schäumvermögen der Tenside läßt sich durch Kombination geeigneter Tensidtypen steigern oder verringern; eine Verringerung läßt sich ebenfalls durch Zusätze nichttensidartiger Substanzen erreichen. Ein verringertes Schäumvermögen, das beim Arbeiten in Maschinen erwünscht ist, erreicht man vielfach durch Kombination verschiedener Tensidtypen, z. B. von Sulfaten und/oder Sulfonaten mit nichtionischen Tensiden und/oder mit Seifen. Bei Seifen steigt die schaumdämpfende Wirkung mit dem Sättigungsgrad und der Kettenlänge des Fettsäuresalzes an.

Beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an  $\text{C}_{18}$ – $\text{C}_{24}$ -Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, ggf. silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure. Mit Vorteil werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, z. B. solche aus Silikonem, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden.

Die Mittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z. B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazin-6-yl-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ des substituierten 4,4'-Distyryl-di-phenyls anwesend sein, z. B. die Verbindung 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfo-2-styryl)-diphenyl. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden. Die optischen Aufheller bzw. die Mischungen aus optischem Aufheller und Farbstoff werden vorzugsweise in den ethoxylierten Niotensiden gelöst und in an sich bekannter Weise auf die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Granulate aufgesprüht.

Im Anschluß an die Herstellung des Grundgranulats mittels Granulierung und/oder Sprühtrocknung, wobei die Granulierung bevorzugt ist, kann vor dem Eintritt in die erste Aufbereitungsstufe eine Trocknung der Grundgranulate nachgeschaltet werden. Die ohne Trocknung tolerierbare Menge Wasser ist dabei stark von der jeweiligen Gesamtzusammensetzung abhängig. Insbesondere wird diese Trocknung in der Wirbelschicht bei Zulufttemperaturen unterhalb 180°C durchgeführt. Die Produkttemperatur kann dabei auf Temperaturen von bis zu 80°C oder mehr steigen.

Obwohl die Eintrittstemperatur in die erste Aufbereitungsstufe weniger kritisch ist, kann es jedoch erforder-

lich sein, diese besonders einzustellen, insbesondere, wenn im Anschluß an die Granulierung eine Trocknung bei höheren Temperaturen durchgeführt wird. Dementsprechend sollte die Temperatur des Granulats beim Eintritt in die erste Aufbereitungsstufe vorzugsweise zwischen 30°C und 60°C betragen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich außerdem dadurch aus, daß Granulate erhalten werden, die sich durch ein sehr homogenes Kornspektrum mit geringen Grobkornanteilen auszeichnen. Vorhandene Grobkornanteile, also Granulate mit einem Durchmesser oberhalb 1,6 bis 2 mm, werden vorzugsweise abgesiebt und können vorteilhafterweise nach Zerkleinerung, beispielsweise in einer Mühle, in den Granulierschritt zurückgeführt werden.

Die auf diese Weise erhaltenen und mit Vorteilen behafteten granularen Wasch- und/oder Reinigungsmittel weisen im allgemeinen nach dem Absieben der Grobkornanteile von oberhalb 1,6 mm ein Schüttgewicht im Bereich von 600 bis 1100 g/l, insbesondere 700 bis 950 g/l und vorzugsweise 750 bis 850 g/l auf. Die Granulate sind trotz hoher Anteile an ethoxylierten Niotensiden rieselfähig, nicht-fettend und staubfrei.

Der Gehalt der Granulate an anionischen und nichtionischen Tensiden beträgt vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% und insbesondere 15 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das fertige Granulat, und an Buildersubstanzen 20 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 55 Gew.-%, jeweils bezogen auf das fertige Granulat und berechnet als wasserfreie Aktivsubstanz. Insbesondere weisen die fertigen Granulate einen Gehalt von 2 bis 15 Gew.-%, insbesondere 3,5 bis 15 Gew.-% an Niotensiden auf. Bevorzugt ist weiterhin ein Gehalt von 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-%, an freiem, d. h. nicht chemisch oder nicht physikalisch gebundenem Wasser.

#### Beispiele

##### Beispiel 1 (Herstellung des Grundgranulats)

In einem handelsüblichen, diskontinuierlich arbeitenden Pflugscharmischer der Firma Lödige (Bundesrepublik Deutschland) wurden bei Umfangsgeschwindigkeiten der Werkzeuge von 4 m/s und bei einer Temperatur von im Bereich von etwa 30 bis 40°C

- (a) 71,73 Gew.-% eines sprühgetrockneten Granulats aus 33,9 Gew.-% wasserhaltiger Zeolith NaA (Wessalith P®, Handelsprodukt der Firma Degussa, Bundesrepublik Deutschland),
- 23,9 Gew.-% C<sub>9</sub>—C<sub>13</sub>-Alkylbenzolsulfonsäuren,
- 4,6 Gew.-% Talgfettalkoholsulfat-Na-Salz,
- 0,9 Gew.-% eines C<sub>12</sub>—C<sub>18</sub>-Fettalkohols mit 5 EO-Gruppen,
- 1,6 Gew.-% C<sub>12</sub>—C<sub>18</sub>-Fettsäure
- 0,60 Gew.-% 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP)
- 2,86 Gew.-% Natriumsilikat (Na<sub>2</sub>O : SiO<sub>2</sub> 1 : 2)
- 9,36 Gew.-% (co-)polymere Polyacrylat (Sokalan® CP5, Handelsprodukt der BASF, Bundesrepublik Deutschland),
- 11,8 Gew.-% Wasser,
- 0,7 Gew.-% Natriumhydroxid,
- 0,95 Gew.-% Salze aus Rohstoffen und
- 8,55 Gew.-% Natriumcarbonat,
- 0,24 Gew.-% Farbstoff und
- 0,04 Gew.-% optische Aufheller
- (b) 15,61 Gew.-% eines Fettalkoholsulfat-Compounds aus
- 47 Gew.-% Fettalkoholsulfat-Na-Salz,
- 1 Gew.-% Wasser,
- 5 Gew.-% Salze aus Rohstoffen und
- 47 Gew.-% Natriumcarbonat, gemäß der älteren, nicht vorveröffentlichten Deutschen Patentanmeldung P 41 27 323.0
- (c) 5,32 Gew.-% wasserhaltiger Zeolith NaA und
- (d) 7,34 Gew.-% einer 25,5 gew.-%igen wäßrigen Lösung eines (co-)polymeren Polyacrylats (Sokalan® CP5)

im Verlauf von 6 min unter Messerkopfeinsatz granuliert.

Die anschließende Trocknung erfolgte in der Wirbelschicht mit einer Wasserverdampfung von etwa 5%, wobei die Produkttemperatur bis auf 80°C anstieg.

Es wurde ein rieselfähiges, staubfreies und nichtklebendes Grundgranulat mit einer Schüttdichte von 880 g/l erhalten.

Kornspektrum (Siebanalyse) in Gew.-%:

60

>1,25mm 1,0mm 0,9mm 0,8mm 0,6mm 0,4mm 0,2mm < 0,2mm

65

11,1 13,2 8,7 6,5 15,1 23,6 21,2 0,6



Der Grobkornanteil von > 1,6 mm in einer Menge von etwa 5 bis 10 Gew.-% wurde nach Absieben und Vermahlen den Produkten wieder zugeführt. Alternativ dazu ist es möglich, diesen Grobkornanteil auch in dem Grundgranulat zu belassen, da die Grobanteile in der ersten Aufbereitungsstufe weitgehend abgebaut werden.

## Erste Aufbereitungsstufe

Gemäß den nachfolgend genannten Varianten A (Vermischung ohne Einsatz von Messerköpfen) und B (Vermischung mit Einsatz von Messerköpfen) wurden die in der Tabelle 1 genannten Bestandteile in dem oben genannten Mischer unter gleichen Bedingungen mit den weiteren Bestandteilen vermischt. Die nachfolgende Tabelle 1 gibt die einzelnen Bestandteile der ersten Aufbereitungsstufe wieder.

Tabelle 1

Variante	A (Gew.%)	B (Gew.%)
Grundgranulat	71,77	74,55
Perboratmonohydrat	17,22	17,32
C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> -Fettalkohol mit 5 EO	2,14	2,21
Polyethylenglykol Molekulargewicht 400	3,13	---
Silikonentschäumergranulat	5,74	5,92

Der nachfolgenden Tabelle 2 sind die Verweilzeiten der Gemische der Tabelle 1 in dem Pflugscharmischer zu entnehmen.

Tabelle 2

Variante	A (g/l)	B (g/l)
1 min ohne Messerkopf	620	---
1 min mit Messerkopf	---	725
2 min mit Messerkopf	763	825
3 min mit Messerkopf	810	865
4 min mit Messerkopf	840	---

Der Kurzeiteinsatz ohne Energieeintrag (Variante A 1 min ohne Messerkopf), zeigt eine drastische Schüttgewicht-Erniedrigung. Bei Verlängerung der Einwirkungszeit unter Einsatz der Messerköpfe ließ sich jedoch das Schüttgewicht wieder auf gewünschte höhere Werte anheben. Es zeigt sich, daß der Energieeintrag zur Einstellung des Schüttgewichts nicht nur durch die Verwendung der Messerköpfe, sondern auch durch eine längere Verweilzeit in dem Mischer/Granulator bestimmt werden konnte.

Das Kornspektrum (Siebanalyse; Angabe in Gew.-%) der Varianten A und B in Abhängigkeit von der Einwirkungsdauer war wie folgt:

>1,6mm 1,25mm 1,0mm 0,9mm 0,8mm 0,6mm 0,4mm 0,2mm <0,2mm

1 min*	17,0	37,2	18,0	5,7	3,9	5,1	8,0	5,1	-
4 min*	0,9	6,5	9,4	5,3	5,5	12,4	23,8	28,2	8,0
3 min**	0,7	5,2	8,7	5,5	4,9	11,8	25,9	27,1	10,2

\* Variante A

\*\* Variante B

## (Zweite Aufbereitungsstufe)

91,9 Gew.-% des Granulats gemäß der ersten Aufbereitungsstufe wurden im Verlauf von 0,5 bis 1 Minuten mit 6,35 Gew.-% eines Granulats aus N,N,N',N'-Tetraacetythylendiamin, 1,5 Gew.-% Protease und 0,25 Gew.-% Parfüm zu einem Fertigprodukt aufgemischt.

Die Produktdaten sind der folgenden Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 3

	Produktdaten	Variante A	Variante B
	Schüttgewicht	790 g/l	850 g/l
	Löslichkeit 90 %	1,35 min	1,6 min
	Bottichwaschmaschinentest	2,2	—

Kornspektrum (Siebanalyse des Fertigprodukts) Varianten A und B in Gew.-%:

	Variante	>1,6mm	1,25mm	1,0mm	0,9mm	0,8mm	0,6mm	0,4mm	0,2mm	<0,2mm
	A	1,1	5,7	8,6	5,9	6,3	12,3	22,6	27,9	9,3
	B	0,8	6,6	8,8	6,3	7,2	10,8	24,8	26,0	8,7

Die Löslichkeit 90% wird wie folgt bestimmt:

Beim Zerfall- bzw. Auflösen von salzhaltigen Granulaten in Wasser, erhöht sich bekanntermaßen die Leitfähigkeit in dem Maße, wie das Granulat zerfällt bzw. sich auflöst. Bei diesem Verfahren zur Bestimmung der Zerfalls-Lösegeschwindigkeit wird daher die Leitfähigkeits-Zeitkurve nach Zugabe des Granulats zu Wasser aufgenommen. Bestimmt wird, zu welchem Zeitpunkt 90% der Endleitfähigkeit erreicht werden.

In einer Vorrichtung, die aus einem temperierbaren, doppelwandigen Becherglas, einem Schrägblattrührer, einem Temperaturfühler und einer Leitfähigkeitsmeßzelle, die über das Leitfähigkeitsgerät und einen AD-Wandler mit einem Computer verbunden ist, werden 500 ml Wasser unter Rühren ( $V = 1250$  Umdrehung/min) auf  $20,0^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$  gebracht. Dann werden 5,00 g des zu untersuchenden Granulats in einer Portion in das temperierte Wasser eingebracht und dann die Leitfähigkeits-Zeitkurve aufgenommen. Die Zugabe der Probe zum Wasser bildet den Nullpunkt der Zeitmessung. Die Bestimmung ist beendet, sobald keine Änderung der Leitfähigkeits-Zeitkurve mehr zu erkennen ist. Ausgewertet wird der Endwert der Kurve und die Zeit, in der 90% des Endwertes erreicht sind. Die erfindungsgemäß erhältlichen Granulate gem. den Varianten A und B lösen sich in sehr kurzer Zeit.

Der Bottichwaschmaschinentest gestattet die Bestimmung von Waschmittelmrückständen, die durch grobkörniges Pulver, Agglomerate von Waschmittelbestandteilen, als schwerlösliche Silikate oder unlösliches Zeolith auf pflegeleichten, dunkelbunten Textilien zurückbleiben können. Ein Feinwäscheposten aus verschiedenen dunkelbunten, pflegeleichten Textilien mit einem definierten Gewicht wird in eine Wasch-/Bottichwaschmaschine Typ ARCELIK® ohne Schleudergang oder einen vergleichbaren Typ eingebracht. Zunächst werden 30 l Wasser in die Waschmaschine eingelassen, Waschpulver in der vorgesehenen Dosierung zugegeben und durch Rühren aufgelöst. Anschließend wird die Wäsche mit einem Gewicht von einem Kilo in die Waschmaschine eingelegt und die Waschmaschine auf eine Temperatur von  $30^{\circ}\text{C}$  aufgeheizt. Nach Erreichen dieser Temperatur wird die Wäsche 10 min durch Betätigen des Bewegers gewaschen, im Anschluß daran die Waschflotte abgelassen und drei Mal gespült.

Beim Spülen werden jeweils 30 l Wasser zugelassen, 30 s geschlagen und dann das vorhandene Spülwasser abgelassen. Nach dem Spülen wird der Wäscheposten 15 s geschleudert. Jede Maschinenbeladung wird in eine Polyethylenschüssel gelegt, über Nacht in diesem Zustand oder mit einem Infrarotstrahler getrocknet und anschließend benotet.

Die Notenskala reicht dabei von 1 (einwandfrei, keine störenden Rückstände) bis 6 (sehr große Mengen störende, gut sichtbare Rückstände).

Es wurde das Rückstandsverhalten eines Granulats gemäß Variante A ermittelt. Nach der Beurteilung durch jeweils 5 Prüfer werden die Noten zu einem Mittelwert zusammengefaßt. Die Note 2,2 der Variante A entspricht daher tolerierbaren, vereinzelt, noch nicht besonders auffallenden Rückständen.

## Beispiel 2:

## Stufe 1 Granulierung (Herstellung des Grundgranulats)

Ein handelsüblicher, kontinuierlich arbeitender Pflugscharmischer der Firma Lödige (Bundesrepublik Deutschland) wurde bei Umfangsgeschwindigkeiten der Mischwerkzeuge von 4 m/s mit den im Beispiel 1 (Variante A) genannten Einsatzstoffen der dort beschriebenen Art und Menge beschickt. Die Vermischung erfolgte unter Einsatz der Messerköpfe bei Produkttemperaturen von 30°C–40°C. Bei einer Verweilzeit von 3–4 Minuten kam es zur Bildung von Granulaten. In der im Anschluß durchlaufenden Wirbelschichttrocknung kam es zu einer Wasserverdampfung von etwa 5%. Es wurde ein Granulat mit einer Schüttdichte von 650 g/l erhalten.

Kornspektrum (Siebanalyse, in Gew.-%):

> 1,6 mm	0,8 mm	0,4 mm	0,2 mm	< 0,2 mm	
7,3 %	25,5 %	42,8 %	23,5 %	0,9 %	

## Erste Aufbereitungsstufe

Die weitere Verarbeitung zum Fertigprodukt konnte sowohl diskontinuierlich mit gleichem Ergebnis wie im Beispiel 1 beschrieben oder auch kontinuierlich wie nachfolgend beschrieben erfolgen. Die in dieser Stufe durchgeführte Aufbereitung zu einem Produkt mit einem Schüttgewicht von 850 g/l, erfolgte in dem obengenannten Pflugscharmischer unter Einsatz von Messerköpfen bei einer mittleren Verweilzeit von 25–30 Minuten.

Die Kornzusammensetzung (in Gew.-%) war folgende:

> 1,6 mm	0,8 mm	0,4 mm	0,2 mm	0,1 mm	< 0,1 mm
2,2 %	25,5 %	34,2 %	28,1 %	8,1 %	1,9 %

## Zweite Aufbereitungsstufe

Die Vermischung erfolgte analog Beispiel 1 in einem handelsüblichen vertikal durchlaufenden Schugimischer. Das erhaltene Schüttgewicht lag bei 830 g/l. Die anwendungstechnischen Daten entsprachen denen des Beispiels 1.

## Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von granularen Wasch- und/oder Reinigungsmitteln mit einem Schüttgewicht im Bereich von 600 bis 1100 g/l, wobei man
  - in einem ersten Schritt ein bleichmittelfreies und im wesentlichen niotensidfreies Grundgranulat durch Granulierung und/oder Sprühtrocknung herstellt,
  - in einer ersten Aufbereitungsstufe das Grundgranulat mit Bleichmittel und Niotensiden unter Energieeintrag in einem Mischer/Granulator vermischt und
  - anschließend in einer zweiten Aufbereitungsstufe Bleichaktivatoren sowie gegebenenfalls weitere Inhaltsstoffe zumischt.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Grundgranulat durch Granulierung herstellt.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Grundgranulat ein Schüttgewicht von 300 bis 1000 g/l, vorzugsweise 300 bis 900 g/l und insbesondere 600 bis 850 g/l aufweist.
- Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, daß man das Grundgranulat vor dem Eintritt in die erste Aufbereitungsstufe bei erhöhter Temperatur, insbesondere bis zu 180°C, bevorzugt in der Wirbelschicht trocknet.
- Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des Granulats beim Eintritt in die erste Aufbereitungsstufe zwischen 30°C und 60°C beträgt.
- Granulares Wasch- und/oder Reinigungsmittel, erhalten nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es 15 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das fertige Granulat, an anionischen und nichtionischen Tensiden und 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das fertige Granulat und berechnet als wasserfreie Aktivsubstanz, an Buildersubstanz enthält.
- Granulate nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie 5 bis 25, insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das fertige Granulat, an Bleichmittel, insbesondere Perboratmonohydrat, enthalten.
- Granulate nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie 2 bis 15 Gew.-%, insbesondere 3,5 bis 15 Gew.-% bezogen auf das fertige Granulat, an nichtionischen Tensiden enthalten.
- Granulate nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0 bis 20 Gew.-%, insbeson-

dere 0 bis 10 Gew.-%, an freiem Wasser enthalten.

10. Granulate nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Schüttgewicht im Bereich von 700 bis 950 g/l, vorzugsweise von 750 bis 850 g/l aufweisen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65